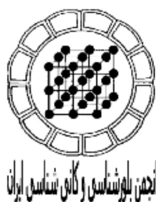
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

**مقاله پژوهشی**

سال سی و یکم، شمارهٔ اول، بهار ۱۴۰۲، از صفحهٔ ۱۸۳ تا ۱۹۴




# سنتز، مشخصه‌یابی و فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ پوشش داده شده با نانوذرات $Fe_3O_4$

**ندا خراسانی پور[۱]، پروانه ایرانمنش*[۱]، سمیرا سعیدنیا[۲]**

*۱ -گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران*

*۲ - گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران*

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۵/۱۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۲۰)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ به روش گرمابی و نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ به روش هم‌رسوبی سنتز شدند. نخست نانوذرات ZnS سنتز شده و سپس با نانوساختار $MoS_2$ بارگذاری شدند. در ادامه، $ZnS/MoS_2$ به دست آمده با نانوذرات مگنتایت $Fe_3O_4$ پوشش داده شدند و فرآورده پایانی به صورت نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ تهیه گردید. برای شناسایی و مشخصه‌یابی نمونه‌ها از آنالیزهای پراش سنج پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنج‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و رامان، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM)، آزمون جذب و واجذب نیتروژن (BET) استفاده شد. با استفاده از طیف‌سنجی نورتابی (PL) ویژگی‌های نورتابی هر دو نانوکامپوزیت بررسی گردید. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی تشکیل پیوندهای Zn-S، Fe-O و Mo-S را نشان داد. الگوی پراش پرتو ایکس حضور ساختار مکعبی ZnS و $Fe_3O_4$ و ساختار شش‌گوشی $MoS_2$ را به خوبی تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی به خوبی تشکیل نانوساختارها را نشان دادند. در طیف PL، شدت قله‌ی نورتابی کاهش یافته نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ می‌تواند ناشی از کاهش بازده بازترکیب الکترون–حفره نمونه‌ی سه‌تایی در مقایسه با نمونه‌ی دوتایی باشد. فعالیت فوتوکاتالیزوری $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ بر تخریب رنگ متیل نارنجی (MO) و اسید براون (AB) با استفاده از تابش نور فرابنفش بررسی شد. نمونه فعالیت فوتوکاتالیزوری خوبی از خود نشان داد و هم‌چنین به دلیل ویژگی مغناطیسی به راحتی قابل بازیافت است که می‌تواند به عنوان فوتوکاتالیزور در واکنش‌های دیگر به کار رود.

**واژه‌های کلیدی:** *هم‌رسوبی؛ گرمابی؛ نانوکامپوزیت؛ فعالیت فوتوکاتالیزوری؛ $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$.*

**مقدمه**

از شروع تمدن بشری، آلودگی محیط زیست با انسان همراه بوده و همزمان با رشد جوامع شهری و تغییر در سبک زندگی، آلاینده‌ها و پساب‌ها ضمن تغییر افزایش یافته اند. امروزه آلودگی منابع آب و فاضلاب به دلیل آزاد شدن فلزهای سنگین، رنگ‌های آلی، نشت نفت و غیره موضوع داغی است. اگرچه صنایع موظف هستند که با روش‌های مختلف، پساب‌های خود را بی ضرر کنند، اما آلودگی آب به طور مداوم در حال افزایش است [۱]. روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه پساب و فاضلاب تولید شده از مواد شیمیایی، نساجی، رنگ، دارویی و غیره وجود دارند. تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌ها در فاضلاب‌ها و پساب‌ها از مؤثرترین روش‌های فرآیندهای پیشرفته اکسایش است که در آن به دلیل تابش امواج الکترومغناطیسی به سطح محلول آبی، مجموعه‌ای از واکنش‌های کاهش - اکسایش روی می‌دهند که سرانجام منجر به تخریب آلاینده‌ها می‌شوند [۲]. ویژگی فتوکاتالیزوری قابل ملاحظه نیمرساناها منجر به استفاده از آنها در تخریب مولکول‌های آلی زیر تابش نور فرابنفش در تخریب فتوکاتالیزوری شده است. با قرارگیری

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۵۱۱۷۵۸۴ ، نمابر: ۰۳۴۳۱۳۱۲۴۲۸، پست الکترونیکی: p.iranmanesh@gmail.com



[ DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.13.4 ]

[ DOI: 10.52547/ijcm.31.1.183 ]

نیمرسانا در معرض نور فرابنفش، الکترون‌ها و حفره‌ها ایجاد می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌ها که اجزای ضروری واکنش فتوکاتالیزوری هستند، تنها در صورتی ایجاد می‌شوند که انرژی تابشی از پهنای گاف نواری نیم‌رسانا فراتر برود [۳]. با کاهش اندازه ذرات پهنای گاف نواری نیمرسانا بیشتر شده و طول موج جذب آن‌ها را کاهش می‌دهد. افزایش پهنای گاف نواری نیمرسانا باعث می‌شود که نوار رسانش به انرژی بالاتر و نوار ظرفیت به انرژی پایین‌تری منتقل شود و در نتیجه حفره‌های نوار ظرفیت و الکترون‌های نوار رسانش با کاهش اندازه ذرات به وجود می‌آیند. از سوی دیگر با کاهش اندازه ذرات نیمرسانا، مساحت سطح ذرات در واحد حجم افزایش می‌یابد که این اثر قابل توجهی بر افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری دارد [۴].

در سال‌های اخیر، مواد کامپوزیتی کاربردهای در زمینه‌های مختلف چون الکترونیک، زیست‌پزشکی، نوری و شیمی تجزیه دارند. نانوذرات کامپوزیتی مواد با کیفیت بالا، عملکرد بالا و ویژگی‌های اصلاح شده هستند. در صورت ترکیب آنها با مواد دیگر، ویژگی‌های ماده‌ی میزبان چون واکنش‌پذیری یا پایداری گرمایی، می‌تواند بهبود یابد. به طور کلی مواد مختلفی که با هم ترکیب می‌شوند، ویژگی‌های متمایزی را نشان می‌دهند. هدف از ترکیب چند ماده‌ی کامپوزیتی اغلب افزایش عملکرد، افزایش پایداری، کاهش مصرف مواد گران‌بها و غیره است [۵]. نیمرساناهای مرکب دربردارنده عناصر مختلف دارای طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های فیزیکی هستند. در میان این ترکیب-ها، نیمرساناهای گروه II-VI همواره از اهمیت زیادی داشته‌اند. در بیش از یک دهه گذشته، نیمرساناهای II-VI به دلیل امکان کاربرد در دستگاه های اپتوالکترونیک بررسی شده‌اند. با توجه به پهنای گاف نواری، این گروه از نیمرساناها گسیل مؤثر در ناحیه آبی نور مرئی دارند [۷،۶]. هم‌چنین این ترکیب‌ها انتخاب خوبی برای جایگزینی با موادی چون GaN برای ساخت دیودهای لیزری نور گسیل هستند. با وجود ویژگی‌های مشابه، هر یک از ترکیب‌های نیمرسانای گروه II-VI ویژگی-های فیزیکی ویژه خود را دارند. این ترکیب‌ها اغلب دارای ساختارهای بلوری مکعبی (زینک بِلند) یا شش گوشی (ورتسایت) هستند. نوع گاف نواری می‌تواند اثر قابل‌توجهی بر ویژگی‌های ترکیب‌های نیمرسانا چون جذب نوری و رسانایی الکتریکی داشته باشد. ترکیب‌های گروه II-VI دارای یک گاف نواری پهن هستند که از آن‌ها می‌توان برای ساخت اجزایی چون دیودهای نورگسیل، آشکارسازهای UV و لیزرهای نیمرسانا استفاده کرد [۸]. ZnS ویژگی‌های بسیار خوبی چون گاف نواری مستقیم پهن ۳/۷ الکترون ولت، واکنش‌پذیری بالا و ویژگی‌های ترابری عالی دارد [۹]. افزون بر این ویژگی‌ها، پایداری گرمایی خوب و انتقال بالا در ناحیه IR، آن را یک نامزد مناسب برای اپتوالکترونیک می‌سازد [۱۰]. $MoS_2$ یک ماده نیمرسانای دو بعدی با ساختار بی‌مانند و ویژگی‌هایی چون واکنش‌پذیری، رسانایی الکتریکی، سطح مقطع بالا و پایداری شیمیایی است [۱۱]. $MoS_2$ به دلیل حساسیت زیاد به نور مرئی و تابش فرابنفش، کاربردهای متنوعی در زمینه اپتوالکترونیک دارد و این را می‌توان به گاف نواری غیرمستقیم باریک حالت توده‌ای آن (بین ۱/۳ و ۱/۸ الکترون ولت) نسبت داد [۱۲]. با وجود ویژگی‌های قابل توجه $MoS_2$، اشکال‌هایی چون سرعت پایین انتقال الکترون و ترکیب سریع جفت الکترون-حفره دارد. هیبرید یا کامپوزیت $MoS_2$ با نیمرساناهای دیگر می‌تواند این ویژگی‌ها را بهبود بخشیده و گستره کاربردهای آن را گسترش دهد [۱۳]. ZnS یک نیمرسانای برپایه گوگرد با ثابت‌های شبکه نزدیک به $MoS_2$ است. رشد ZnS با $MoS_2$ بسیار مطلوب است. ویژگی‌های الکترونیکی و اپتوالکترونیک ساختار کامپوزیتی $ZnS/MoS_2$ نسبت به $MoS_2$ و ZnS خالص بهبود می‌یابد. $ZnS/MoS_2$ با رسانایی خوب، سرعت انتقال الکترون بالا و فعالیت الکتروشیمیایی بالا، با موفقیت برای تشخیص ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری استفاده می‌شود [۱۴]. نانوذرات مغناطیسی کاربردهای گسترده‌ای در صنعت، پزشکی، صنایع غذایی، محیط زیست و غیره دارند. یکی از این نانوذرات مغناطیسی مگنتایت ($Fe_3O_4$) با ساختار بلوری اسپینلی معکوس، و رنگ سیاه یا قهوه ای تیره است. این ماده زیست سازگار و غیر سمی است و در موارد متعددی چون کاربردهای مغناطیسی اشباع بالا برای انتقال ذرات با میدان مغناطیسی متناوب و کاربردهای پزشکی به کار می‌رود. هم‌چنین، این ماده در نانوذرات هسته-پوسته یا نانوکامپوزیت‌های دیگر استفاده می‌شود تا به صورت هدفمند ویژگی مغناطیسی را برای نانوذرات همراه، فراهم سازد [۱۵].

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ با روش‌های ساده سنتز و به روش ترکیبی گرمابی و هم‌رسوبی تهیه شد و سپس فعالیت فوتوکاتالیزوری آن در فرآیند حذف


[ DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.13.4 ]
[ DOI: 10.52547/ijcm.31.1.183 ]

شیمیایی دو رنگ صنعتی رایج و پرکاربرد متیل نارنجی و اسید قهوه‌ای موجود در محلول آبی زیر تابش نور فرابنفش بررسی گردید.

## روش آزمایش و مشخصه‌یابی

### مواد

مواد مورد استفاده برای سنتز نانوکامپوزیت‌های $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe3O_4$ عبارتند از استات روی ($Zn(O_2CCH_3)_2$)، دی سدیم سولفید ($Na_2S.\ 9H_2O$) ، اسید اتیلن دی آمین تترااستیک ($EDTA - C_{10}H_{16}N_2O_8$) ، محلول آمونیاک ($NH_3OH$)، مولیبدات آمونیوم ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) ، تیوره ($H_2NCSNH_2$) ، اسید نیتریک ($HNO_3$) ، کلرید آهن دو ظرفیتی ($FeCl_2.\ 2H_2O$)، کلرید آهن سه ظرفیتی ($FeCl_3$)، آب مقطر، آب دو بار یون‌زدایی شده و اتانول برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نیز از رنگ‌های متیل نارنجی (MO) و اسید براون (AB) استفاده شد. گفتنی است که همه مواد یاد شده با درصد خلوص بالا از شرکت‌های معتبر تهیه شدند.

### سنتز نانوذرات تری اکسید مولیبدن

به منظور تهیه دی‌سولفید مولیبدن نخست باید تری‌اکسید مولیبدن ($MoO_3$) سنتز شود. برای تشکیل ساختار تری‌اکسید مولیبدن، سنتز با روش گرمابی انجام شد. به این صورت که مقدار ۰/۰۱ مول هپتامولیبدات آمونیوم در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر با هم زدن همگن‌سازی و حل شد، سپس با اسیدنیتریک، pH محلول در ۱ تنظیم شد. پس از آن، محلول به اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت گرمادهی شد. فرآورده سفیدرنگ برای ۳۰ دقیقه در دستگاه فرامرکزگریزی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و سپس با آب مقطر شستشو داده شده و سرانجام در دمای اتاق خشک گردید.

### سنتز نانوکامپوزیت ZnS/MoS2

نخست ۰/۰۱ مول از پودر سولفید روی از پیش تهیه شده [۱۶] در ۱۵ میلی لیتر آب دوبار یون‌زدایی شده ریخته شد و در حمام فراصوت قرار داده شد. پس از خارج کردن محلول ازحمام فراصوت، ۰/۰۱ مولاتری‌اکسید مولیبدن حل شده در ۳۰ میلی لیر آب دوبار یون‌زدایی به آن اضافه گردید. سپس، ۰/۰۱ مول از محلول تیوره به این محلول اضافه شد تا محلول همگن به دست آید. پس از گذشت مدتی، محلول نهایی به اتوکلاو منتقل و برای ۲۱ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شد. پس از آن و سرد شدن اتوکلاو، مواد خارج شده قرار داده شد، شستشو و در دمای اتاق خشک گردید. فرآورده نهایی مشخصه‌یابی شد.

### سنتز نانوکامپوزیت ZnS/MoS2/Fe3O4

نخست ۰/۰۱ مول از نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ در ۲۰ میلی لیتر آب دوبار یون‌زدایی شده در حمام فرا صوت قرار داده شد. پس از خروج از حمام فراصوت، محلول به درون ظرف پارافین منتقل شد. سپس به مقدار ۰/۰۱ مول از $FeCl_3$ و $FeCl_2$ حل شده در ۲۵ میلی‌لیتر آب دوباریون‌زدایی شده به محلول پیشین اضافه گردید و کاملا همزده شد. سپس محلول از ظرف پارافین خارج و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. pH محلول به ۹ رسانده شد. سرانجام رسوب به دست آمده چند بار با آب دوبار یون‌زدایی شده شستشو و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای خشک‌سازی و انجام بررسی‌ها در کوره خشک شد.

### تهیه نمونه‌ها برای بررسی ویژگی فوتوکاتالیزوری

نخست محلول رنگ با غلظت ppm ۱۰۰ از رنگ‌های متیل نارنجی و اسید قهوه‌ای به طور جداگانه تهیه گردید و سپس فوتوکاتالیزور $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ با مقدار ۱۰ mg به آنها افزوده شد محلول‌های دارای فوتوکاتالیزور با pH خنثای ۷ به مدت یک ساعت در تاریکی به طور پیوسته هم زده شدند. پس از طی شدن این زمان یعنی پس از تخریب رنگ‌ها به دلیل جذب و واجذب‌های سطحی نانوکامپوزیت‌ها، محلول‌ها زیر تابش لامپ فرابنفش (توان ۴۶۰وات و ولتاژ۲۳۰ ولت) قرار گرفتند و هر ۱۵ دقیقه، ۶ میلی‌لیتر از آنها برداشته شد. این فرآیند برای ۱۲۰ دقیقه ادامه یافت. سرانجام با استفاده از آهنربا همه فوتوکاتالیزور از رنگ جدا شده و محلول باقی‌مانده رنگ برای تهیه طیف جذب و بررسی درصد تخریب آماده شد.

### مشخصه یابی

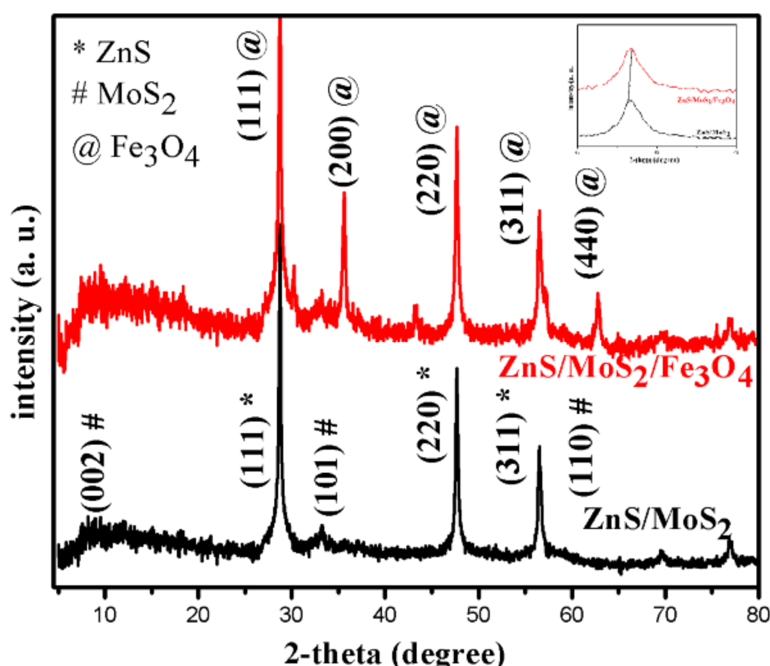
ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و در آخر فوتوکاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده بررسی شد. مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی آن‌ها با پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل X'pertpro از شرکت Panalytical ، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل Nicoletis 10 از شرکت Thermoscientific، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) مدل EM10C-100 kV شرکت زایس، طیف‌سنج

رامان مدل XploRA Plus شرکت HORIBA و آزمون جذب و واجذب نیتروژن (BET) با دستگاه مدل BELSORP Mini شرکت Microtrac Bel Crop انجام شد. طیف‌سنجی نورتابی (PL) با دستگاه مدل CARY ECLIPSE شرکت Varian بررسی گردید.

**نتایج و بحث**

**الگوهای پراش پرتو ایکس**

شکل ۱ الگوی پراش پرتو X را برای دو نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ نشان می‌دهد. قله‌های مشخص و ظاهر شده ساختار بلوری خوب نمونه‌ها را تأیید می‌کند و هیچ قله‌ای مربوط به ناخالصی‌ها دیده نشد که نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه‌های سنتز شده است. سه قله در زوایای °۲۸٫۶۵، °۴۷٫۶۶ و °۵۶٫۵۶ به‌ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) از ساختار مکعبی بلندروی سولفید روی با گروه فضایی F-43M و همخوان با کارت استاندارد JCPDS 5-0566 هستند [۱۶]. قله‌های ظاهر شده در زوایای °۱۴٫۳۸، °۳۲٫۶۸، °۳۵٫۷۹ و °۵۸٫۳۳ به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۱۰) ساختار شش‌گوشی $MoS_2$ با گروه فضایی P63/mmc و همخوان با کارت استاندارد JCPDS 37-1429 و نتایج دیگران هستند [۱۷]. سولفید مولیبدن ساختار لایه‌ای مانند دارد که با نانویی شدن ساختار، تعداد لایه‌های آن کاهش می‌یابد و با کاهش تعداد لایه‌ها، پهن‌شدگی قله‌ها و کاهش شدت قله (۰۰۲) بارزتر می‌شود [۱۸]؛ در ساختار بلوری سنتز شده این ویژگی دیده می‌شود. نمونه‌های کامپوزیت شده دارای قله‌های مربوط به $MoS_2$ و ZnS هستند که نشان‌دهنده فاز شش گوشی $MoS_2$ و فاز مکعبی بلندروی ZnS و تاییدی بر حضور آن‌ها در کامپوزیت است. وجود هر دو فاز $MoS_2$ وZnS به صورت کامپوزیت اثری بر ساختار بلوری آن‌ها نداشته است. قله‌های مربوط به $MoS_2$ به دلیل نزدیک بودن ثابت شبکه آن با ZnS همپوشی دارند و شدت آن‌ها کم شده است. با بارگذاری $Fe_3O_4$، قله‌های جدید ظاهر شده در زوایای °۳۰٫۱۹، °۳۵٫۵۶، °۴۳٫۲۲، °۵۳٫۶۳، °۵۷٫۱۷ و °۶۲٫۷۸ به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار رخ مکعبی رخ مرکزدار (FCC) مگنتایت با گروه فضایی Fd3M و همخوان با کارت استاندارد JCPDS 65-3107 هستند [۱۹]. قله‌های مربوط به نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ پس از بارگذاری مگنتایت کمی جابه‌جایی به سمت زوایای بزرگتر دارند که نشان‌دهنده تنش وارد شده ناشی از ساختار بارگذاری شده $Fe_3O_4$ است.




**شکل۱** طرح پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ به همراه شاخص‌های میلر. تصویر کوچک درون شکل قله (۱۱۱) را نشان می‌دهد.



[ DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.13.4 ]
[ DOI: 10.52547/ijcm.31.1.183 ]

[ DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.13.4 ]

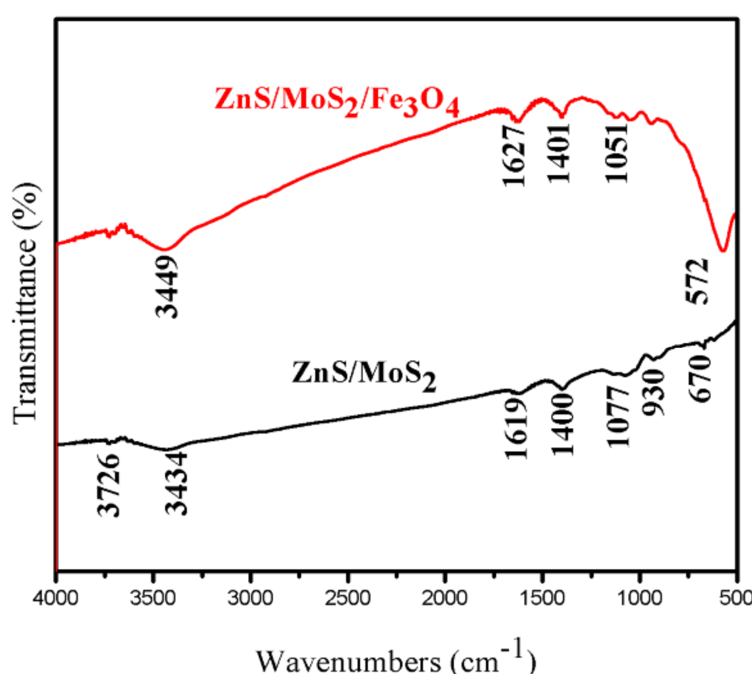
[ DOI: 10.52547/ijcm.31.1.183 ]

**طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ**

برای شناسایی کیفی و کمی ترکیب‌ها، تشخیص پیوندهای شیمیایی موجود در ترکیب شیمیایی نمونه‌ها و تعیین نوع گروه عاملی از طیف تبدیل فوریه فروسرخ استفاده شد. شکل ۲ طیف تبدیل فوریه فروسرخ را برای دو نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ نشان می‌دهد. در این طیف، قله‌های ۳۴۴۹ و $۱۶۲۷cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به مدهای کششی و خمشی H-O-H آب جذب شده سطحی این ترکیب‌ها و تأییدی بر نسبت بالای سطح به حجم و جذب سطحی این نمونه‌ها هستند [۱۶]. قله‌های در گستره $۶۷۰-۹۳۰cm^{-1}$ مشخصه پیوندهای کووالانسی (درون صفحه‌ای) دی سولفید مولیبدن و قله‌های در گستره $۱۴۰۰-۱۶۱۹ cm^{-1}$ مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای واندروالسی (برون صفحه‌ای) دی سولفید مولیبدن هستند که با نتایج دیگران همخوانی خوبی دارند [۲۰]. قله‌ی $۱۰۷۷cm^{-1}$ مربوط به مد ارتعاشی-خمشی Zn-S نانوذرات سولفید روی بوده [۲۱] که نشان‌دهنده تشکیل نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ است. با بارگذاری نانوذرات $Fe_3O_4$ و تشکیل ساختار جدید، قله‌ی جدیدی در $۵۷۲cm^{-1}$ ظاهر شده که مربوط به مد ارتعاشی-خمشی Fe-O نانوذرات مگنتایت است [۱۹]. هم‌چنین به دلیل هم‌پوشی، بعضی از قله‌ها حذف شده‌اند که نشان‌دهنده‌ی تشکیل نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ است.

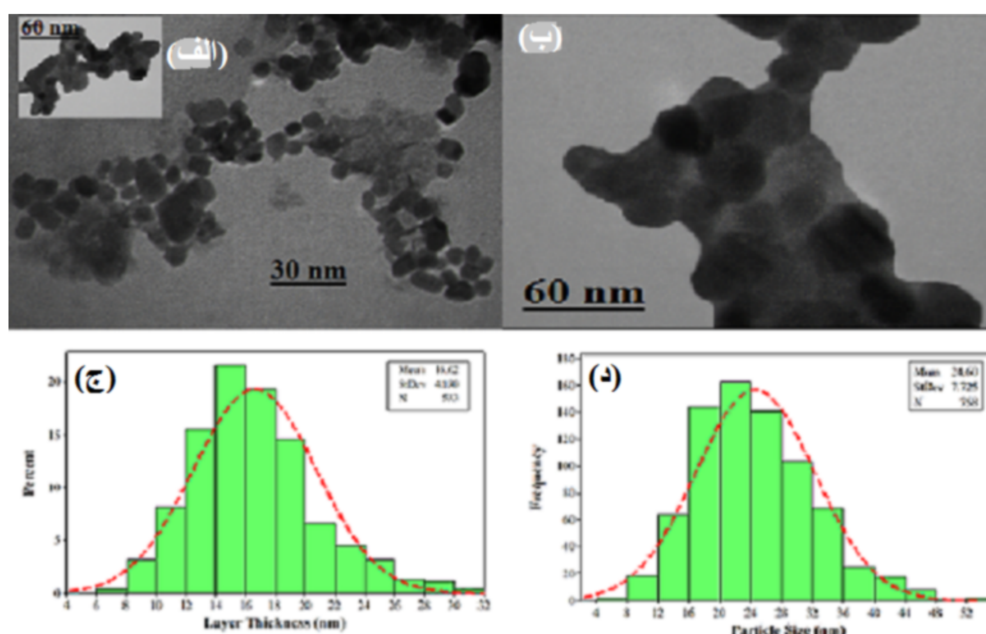
**تصاویر میکروسکپ الکترونی تراگسیلی**

برای بررسی ساختار و ریختار همه نمونه‌ها و تعیین بهتر اندازه از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۳ آورده شده است، شکل ۳ الف نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ که شامل نانوساختار دی‌سولفید مولیبدن با ساختار لایه‌ای به همراه نانوذرات سولفید روی است را نشان می‌دهد و بخش‌های روشن تک‌لایه‌های $MoS_2$ هستند که این در همخوانی با نتایج دیگران است [۲۲]؛ نانوذرات سولفید روی کروی شکل و منظم بوده که به صورت کامپوزیتی به همراه سولفید مولیبدن هستند. با توجه به شکل ۳ ب، نانوذرات کروی $Fe_3O_4$ روی نمونه‌ی دوتایی قرار گرفته و آن را پوشش داده‌اند. اندازه دانه‌ها نسبت به نمونه‌ی دوتایی افزایش یافته است. نمودار توزیع اندازه ذرات به خوبی با یک تابع گاوسی برازش می‌شود که نشان می‌دهد که ذرات توزیع اندازه یکنواختی دارند. میانگین ضخامت لایه و اندازه ذرات برای نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ حدود ۱۶ نانومتر و برای $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ حدود ۲۴ نانومتر است.




**شکل۲** طیف تبدیل فوریه فروسرخ دو نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$.

[ DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.13.4 ]
[ DOI: 10.52547/ijcm.31.1.183 ]



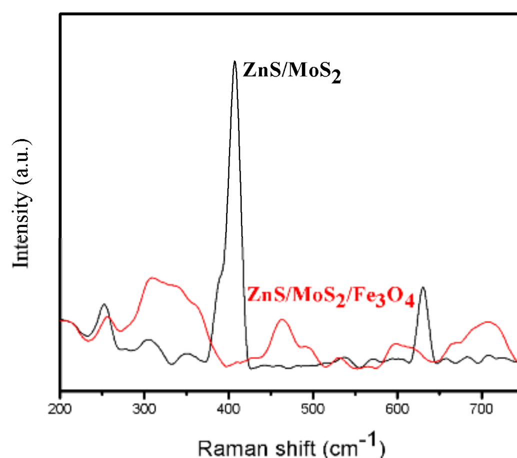

**شکل۳** تصاویر میکروسکپ الکترونی تراگسیلی (الف) نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ و (ب) نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ به همراه نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات آنها .

**طیف‌های رامان**

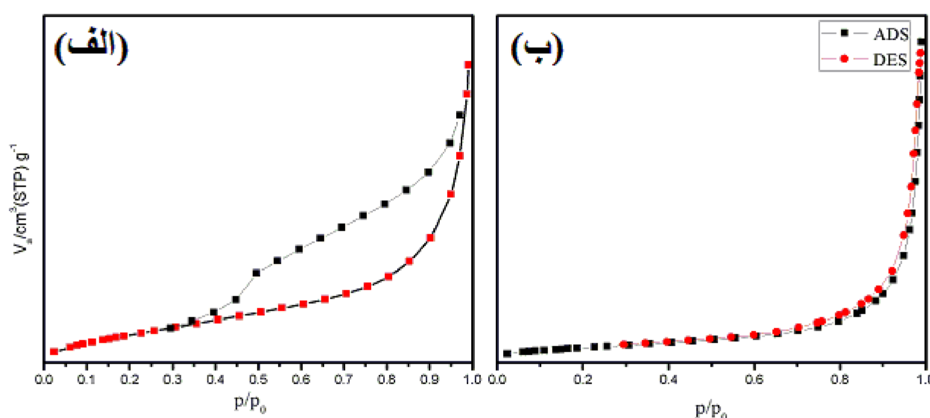
برای تعیین ویژگی‌های مواد، تشخیص مولکول‌های متقارن حتی در صورت نداشتن دوقطبی دائمی، غیرمخرب و عمومی بودن و برای اثبات یکنواختی نمونه‌ها طیف‌سنجی رامان انجام می‌گیرد. شکل ۴ طیف رامان دو نمونه نانوکامپوزیتی $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. در نمونه نانوکامپوزیتی دو قله ظاهر شده در حدود ۳۸۹ و ۴۰۸ $cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به حالت‌های ارتعاشی درون صفحه ($E^1_{2g}$) و پیوندهای کووالانسی و بیرون از صفحه ($A_{1g}$) پیوند واندروالسی دی‌سولفید مولیبدن هستند [۲۳]. قله‌های ۲۵۳ ، ۳۵۰ و ۶۳۰ $cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به حالت‌های $E_2(TO)$، SO و 2LO سولفید روی هستند. پس از بارگذاری $Fe_3O_4$، قله‌های مشخصه دی سولفید مولیبدن و سولفید روی با جابه‌جایی کمی دیده شدند و قله‌ی ظاهر شده در ۶۶۰ $cm^{-1}$ مربوط به حالت ارتعاشی $A_{1g}$ از $Fe_3O_4$ است؛ و شدت قله‌ها در نمونه سه‌تایی کاهش یافته است. قله‌های ظاهر شده دیگر مربوط به پیوندهای Mo-O، $Mo\text{-}O_2$ و $Mo\text{-}O_3$ هستند [۲۴-۲۶]. نتایج رامان کامپوزیت شدن خوب و تشکیل ساختارهای نانوکامپوزیت‌ها را تأیید می‌کند.

**جذب و واجذب سطحی نیتروژن**

برای توضیح رفتار مولکول‌های گاز در پدیده جذب سطحی بر سطوح جامد و هم‌چنین برای محاسبه سطح ویژه، میزان تخلخل، حجم و اندازه، نوع و شکل حفره‌ها آزمون جذب-واجذب سطحی نیتروژن (BET) انجام شد. شکل ۵ نتایج آزمون BET را برای دو نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ نشان می‌دهد. براساس رده‌بندی اتحادیه بین المللی شیمی خالص و کاربردی (IUPAC)، همدمای جذب و واجذب نیتروژن برای نانوکامپوزیت‌های موردنظر از نوع IV است. وجود زانویی نشان‌دهنده‌ی مکان تقریبی تک‌لایه‌ها و بخش کم شیب در میانه همدما نشانگر تشکیل نخستین چندلایه‌هاست. وجود حلقه پسماند نوع $H_3$ نشان‌دهنده تراکم مویینه در مزو و ماکروحفره‌هاست. بسته شدن حلقه پسماند در فشار نسبی حدود ۰/۴ بیانگر حضور مزوحفره‌های کوچک است. سطح ویژه BET، اندازه و حجم حفره‌ها برای نانوکامپوزیت‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. بر این اساس، مساحت تقریبی برای نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ برابر با ۳/۵۸ مترمربع برگرم و برای نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ برابر با ۲۲/۵۶ مترمربع بر گرم بدست آمد که نشان می‌دهد که با بارگذاری مگنتایت، مساحت سطح ویژه افزایش یافته است. این خود می‌تواند در فرایندهای فوتوکاتالیزوری به بازده بالاتری منجر شود.




**شکل۴** طیف رامان نانوکامپوزیت‌های $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$.




**شکل۵** آزمون BET نانوکامپوزیت‌های الف) $ZnS/MoS_2$ و ب) $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$.

**جدول۱** مساحت سطح ویژه، حجم و اندازه حفره‌ها برای دو نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$.

| نمونه | مساحت سطح ویژه ($m^2/g$) | حجم حفره‌ها ($cm^3/g$) | توزیع اندازه حفره‌ها (nm) |
|---|---|---|---|
| $ZnS/MoS_2$ | ۳٫۵۸۲ | ۰٫۰۱۲۷ | ۱۴/۱۸۸ |
| $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ | ۲۲٫۵۵۶ | ۰٫۱۹۲۶ | ۳۴٫۱۴۸ |

**طیف‌های PL**

با بررسی طیف نورتابی می‌توان به بعضی از ویژگی‌های ذاتی ماده چون ترازهای سطحی، گاف نواری و ناخالصی ساختار و همچنین سرعت بازترکیب الکترون حفره در نیمرسانا‌ها پی‌برد. به طور کلی، شدت کمتر PL ، بازده کمتر بازترکیب الکترون–حفره را نشان می‌دهد که یک نیمرسانا با نرخ پایین بازترکیب الکترون–حفره فعالیت فوتوکاتالیزوری بالایی دارد [۲۷،۲۶]. طیف نورتابی نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۶ آورده شده است. طیف نورتابی هر دو نانوکامپوزیت دارای دو قله مشخصه و متفاوت در حدود ۳۷۰ و ۵۶۰ نانومتر است که قله نخست در ناحیه فرابنفش پس از بارگذاری نانوذرات مگنتایت به شدت ضعیف شده است. کاهش شدت قله در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهد که شدت نورتابی نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ در مقایسه با نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ کم‌تر بوده که ناشی از کاهش مؤثر بازترکیب جفت الکترون–حفره و در نتیجه افزایش نیمه عمر الکترون–حفره‌ها است که به نوبه خود منجر به

افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ می‌شود [۲۸].

**ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$**

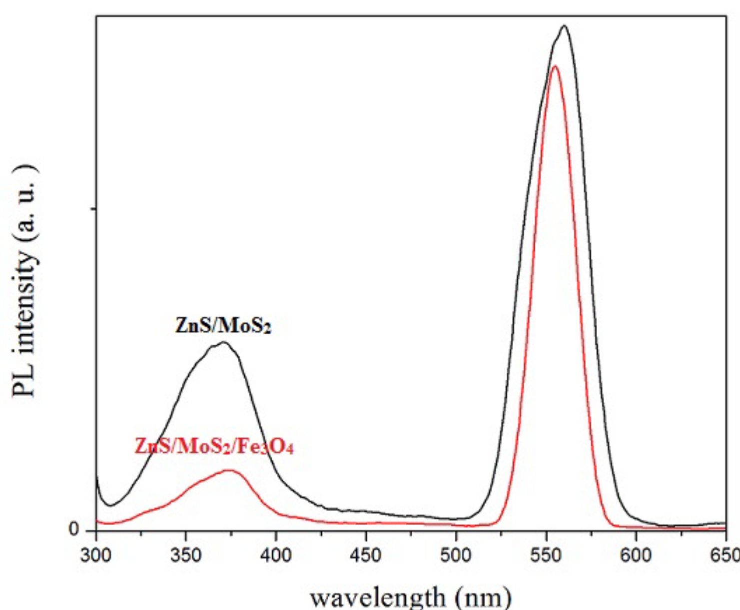
تخریب رنگ زیر تابش نورفرابنفش با ثبت طیف جذب UV-Vis بررسی شد. با افزایش زمان تابش، شدت قله جذب کاهش می‌یابد که باعث کاهش غلظت رنگ یا به بیانی تخریب رنگ می‌شود. برای تعیین درصد تخریب رنگ از رابطه $\frac{C_0-C}{C_0}\times 100$ ($(C_0-C_t/C_0)$) استفاده شد که $C_0$ و $C_t$ به ترتیب جذب اولیه در زمان شروع فعالیت فوتوکاتالیزوری و نهایی بر پایه شدت جذب از نمونه پس از گذشت مدت زمان t از شروع واکنش هستند [۳۰،۲۹].

**تخریب رنگ متیل نارنجی (MO)**

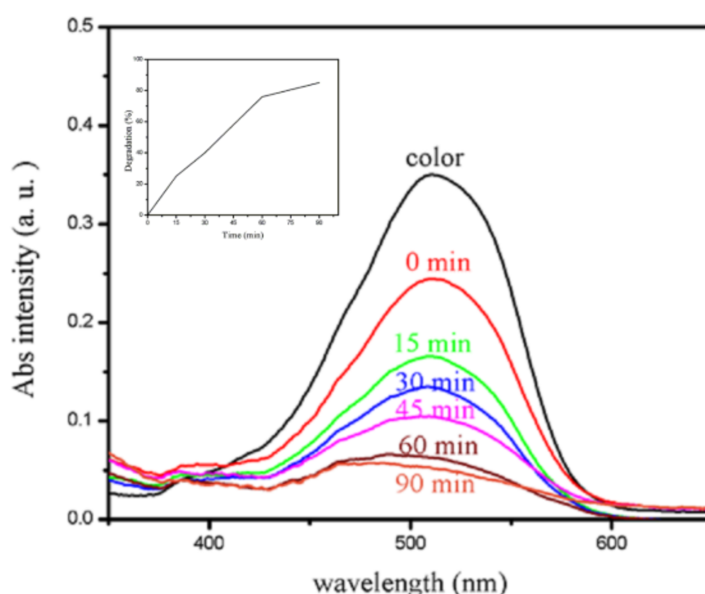
شکل ۷ طیف جذبی مربوط به تخریب رنگ MO توسط نانو-کامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. قله مشخصه طیف جذبی MO در حدود ۵۱۰ نانومتر در بررسی تخریب آن طی فرآیند فوتوکاتالیزوری استفاده می‌شود. پس از گذشت زمان‌های موردنظر، فوتوکاتالیزور (پودر نانوبلورها) آهنربا جدا و با اندازه‌گیری میزان جذب محلول باقی‌مانده با طیف‌سنج UV-Vis، غلظت محلول باقی‌مانده MO در هر گستره زمانی به دست می‌آید. چنان که در شکل ۷ دیده می‌شود، کاهش شدت قله جذبی رنگ MO توسط نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$، با تحریک نور فرابنفش رخ داده است. درصد تخریب نهایی پس از ۹۰ دقیقه توسط نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ برابر با ۸۵/۶ درصد است.

**تخریب رنگ اسید قهوه‌ای (AB)**

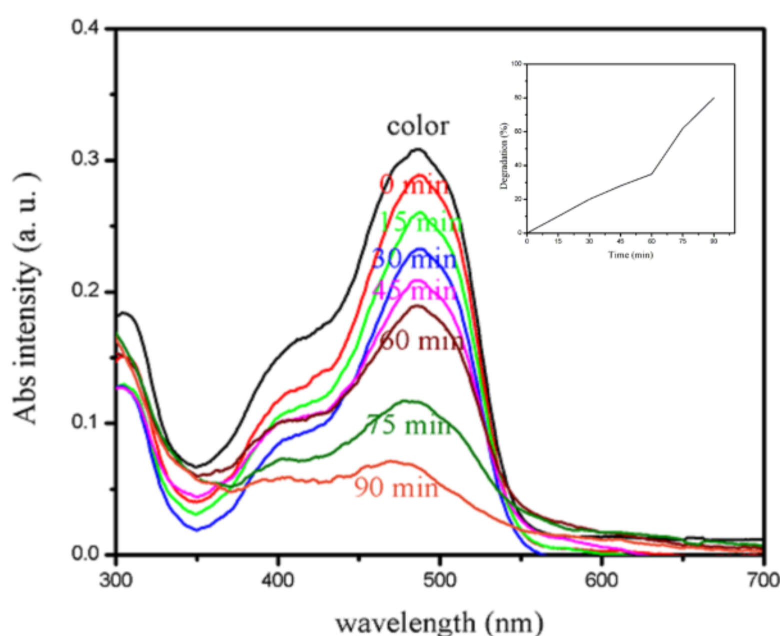
شکل ۸ طیف جذب تخریب رنگ AB توسط نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. شدت قله مشخصه جذب رنگ AB در طول موج ۴۹۰ نانومتر با حضور نانو-کامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ و با تحریک نور فرابنفش کاهش یافته که نشانی از تخریب رنگ است. پس از گذشت زمان‌های موردنظر، فوتوکاتالیزور (پودر نانوبلورها) مانند آزمایش تخریب رنگ MO با آهنربا جدا و با اندازه‌گیری میزان جذب محلول باقی‌مانده با طیف‌سنج UV-Vis، غلظت محلول باقی‌مانده AB در هر گستره زمانی به دست می‌آید. درصد تخریب نهایی پس از ۹۰ دقیقه توسط نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ برابر با ۸۰/۳۳ درصد است.




**شکل۶** طیف نورتابی نانوکامپوزیت‌های $ZnS/MoS_2$ و $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$.




**شکل۷** طیف جذبی تخریب رنگ متیل نارنجی توسط نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ با تابش نور فرابنفش تصویر کوچک درون شکل درصد تخریب رنگ را نشان می‌دهد.




**شکل۸** طیف جذب تخریب رنگ اسید براون توسط نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ با تابش نور فرابنفش تصویر کوچک درون شکل درصد تخریب رنگ را نشان می‌دهد.

نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ زیر تابش نور با تولیدالکترون- حفره و واکنش این حامل‌های بار با آب، رادیکال $OH^{\bullet}$ آزاد می‌کند و پتانسیل به قدری است که مولکول‌های اکسیژن نیز به صورت $O_2^-$ احیا شوند. رادیکال‌های $OH^{\bullet}$ و $O_2^-$ نقش مخرب‌های رنگ‌های صنعتی را ایفا می‌کنند. از آنجا که این نانوفوتوکاتالیزور یک کامپوزیت است که از دو بخش نانوذرات $Fe_3O_4$ و نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2$ با گاف‌های نواری متفاوت تشکیل شده است، به جای آن که پس تولید


[ DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.1.13.4 ]
[ DOI: 10.52547/ijcm.31.1.183 ]

زوج الکترون و حفره به سبب تابش نور فرایند بازترکیب رخ دهد، انتقال الکترون بین این دو بخش رخ داده و منجر به کاهش بازده بازترکیب الکترون–حفره در نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ می‌شود؛ که کاهش شدت نورتابی نانوکامپوزیت سه‌تایی قله نخست در (شکل ۶) تاییدی بر آن است. از سویی از آنجا که این دو بخش دارای سطوح انرژی متفاوتی هستند، سرعت تولید الکترون–حفره در آنها متفاوت است و امکان تعداد الکترون و حفره‌های قابل دسترس بیشتر می‌شود. افزون بر این، چنان که از نتایج BET مشخص است در نانوکامپوزیت سه تایی مساحت سطح ویژه تقریبا ۷ برابر نانوکامپوزیت دوتایی بوده (جدول ۱) که این خود عامل موثری در تخریب رنگ است. در نتیجه فرآیند فوتوکاتالیزوری و درصد تخریب نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ نسبت به $ZnS/MoS_2$ افزایش یافته که این نتایج در تصاویر کوچک درون شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است.

از آنجا که همه پارامترهای موثر در فرایند فوتوکاتالیزوری دو رنگ MO و AB از جمله pH (خنثی) و مقدار وزنی کاتالیزور ثابت در نظر گرفته شده‌اند، می‌توان تفاوت در میزان تخریب این دو رنگ را به طول پیوندهای آروماتیکی و تقارن-های فضایی این دو رنگ نسبت داد. با بالاتر بودن تقارن و طول پیوند (رنگ AB)، شکستن و تخریب آنها سخت‌تر و نیازمند انرژی بیشتر است.

## برداشت

در این پژوهش، نخست به روش گرمابی نانوذرات ZnS توسط $MoS_2$ بارگذاری شدند و در ادامه به روش هم‌رسوبی شیمیایی، نانوذرات $Fe_3O_4$ روی ساختار $ZnS/MoS_2$ پوشش داده شدند و سرانجام نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ به دست آمد. الگوی پراش پرتو ایکس ساختار مکعبی را برای ZnS و $Fe_3O_4$و ساختار شش‌گوشی را برای $MoS_2$ به خوبی نشان داد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی ساختار این ترکیب‌ها را تأیید کرد. تصاویر TEM بارگذاری ZnS توسط $MoS_2$ و هم-چنین پوشش نانوذرات $Fe_3O_4$ بر نانوکامپوزیت‌ها را نشان داد. براساس آزموند آنالیز BET، مساحت سطح ویژه‌ی بالاتر نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ باعث می‌شود که واکنش-دهنده‌های بیشتری میل به تخریب رنگ داشته باشند و واکنش فوتوکاتالیزوری سریع‌تر انجام شود. کاهش شدت طیف PL در ناحیه فرابنفش نمونه‌ی سه‌تایی در واقع نشانگر کاهش بازترکیب الکترون–حفره و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیزوری بهتر است. هم‌چنین نمونه ی سه تایی به دلیل ویژگی مغناطیسی به راحتی از محلول رنگ جدا شده و امکان استفاده دوباره فوتوکاتالیزور در تخریب رنگ فراهم می‌شود. با بازیافت مخلوط واکنش فوتوکاتالیزور می‌تواند دوباره استفاده شود. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها در تخریب رنگ‌های MO و AB بررسی شد. نانوکامپوزیت سنتز شده $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ در زمان صفر حتی بدون تابش نورفرابنفش منجر به تخریب رنگ شد در نتیجه این نانوکامپوزیت می تواند یک فوتوکاتالیزور ایمن و قابل بازیافت برای حذف رنگ‌های صنعتی در محیط آبی باشد.

## قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان در انجام این پژوهش، تشکر و قدردانی نمایند.

## مرا جع

[1] Ameta R., Punjabi P.B., Ameta S.C., *"Photodegradation of Naphthol green B in the presence of semiconducting antimony trisulphide",* J. Serb. Chem. Soc. 76 (7) (2011) 1049–1055.

[2] Li H., Li F., Wang G., Sun H., *"One-stepsynthesis of fluorescent carbon nanoparticles for degradation of naphthol green under visiblelight",* J. Lumin. 156 (2014) 36-40.

[3] Feng X., Guo H., Patel K., Zhou H., Lou X., *"High performance, recoverable $Fe_3O_4$/ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol"*, J. Chem. Eng. 244 (2014) 327-334.

[4] Eskandarloo H., Badiei A., Tavakoli A.R., Behnajady M.A., Ziarani G.M., *"Simple and safe educational experiments for demonstration of environmental application of heterogeneous photocatalysis process using the example of natural fruit juice dye degradation",* J. Mater. Educ. 36 (2014) 111–116.

[17] Li Z., Zhang Y., Zhang W., *"Controlled synthesis of CNTs/MoS2/Fe3O4 for high-performance Supercapacitors",* J.Mater. Res. Express 4 (2017) 055018.

[18] Panigrahi P.K., Pathak A., *"Aqueous medium synthesis route for randomly stacked molybdenum disulfide",* J. Nanopart, (2013) 671214-671224.

[19] Rashidi Dafeh S., Iranmanesh P., salarizadeh P., *"Fabrication, optimization, and characterization of ultra-small superparamagnetic $Fe_3O_4$ and biocompatible $Fe_3O_4$@ZnS core/shell magnetic nanoparticles: Ready for biomedicine application",* J. Mater. Sci. Eng. C 98 (2019) 205-212.

[20] Osim W., Stojanovic A., Akbarzadeh J., Peterlik H., Wolfgang Binder H., *"Surface modification of $MoS_2$ nanoparticles with ionic liquid ligands: Towards highly dispersed nanoparticles",* Chem.Commun 49(81) (2013) 9311-9313.

[21] Liu L., Jiang W., Yao L., Yang X.W., Chen B.H., Wu S.X., Li F.S., *"Fabrication of Fluorescent Magnetic $Fe_3O_4$@ZnS Nanocomposites",* J. Nanosci. Nanotechnol. 14 (2014) 5047–5053.

[22] Vattikuti V.P., Byon C., Jeon S., *"Enhanced photocatalytic activity of ZnS nanoparticles loaded with $MoS_2$ nanoflakes by self-assembly approach",* **Phy.** 502 (2016) 103–112

[23] Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S., *"Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy",* Chem. rev. 99(10) (1999) 2957-2976.

[24] Gomathi P.T., Sahatiya P., Badhulika S., *"Solution processed ZnS-$MoS_2$ for optoelectronic applications",* International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO) (2017) 355-357.

[25] Cheng J., Han L., Wei Y., Chen Q., *"Enhancement of photocatalytic property on ZnS/$MoS_2$ composite under visible light irradiation",* In MATEC Web of Conferences 108 (2017) 01008.

[26] Eda G., Yamaguchi H., Voiry D., Fujita T., Chen M., Chhowalla M., *"Photoluminescence from chemically exfoliated $MoS_2$",* Nano Lett. 11(12) (2011) 5111-5116.

[5] Ghosh Chaudhuri R., Paria S., *"Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications",* Chem. Rev 112 (2012) 2373-2433.

[6] Rumberg A., *"ZnSe thin films grown by chemical vapourdeposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells",* Thin Solid Films (2000) 361-362.

[7] Yoo J.B., Fahrenbruch A.L., Bube R.H, *"Effect of a thin intermediate zinc selenide layer on the properties of CuInSe2 solar cells",* Solar Cells. 31(2) (1991) 171-180.

[8] Haslinda J., Hamid A., *"Fabrication, Structural and Electrical Characteristics of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films by Direct Current Sputtering",* Universiti Sains Malaysia (2009) 1- 4.

[9] Prabhakar V., Byon C., Jeon S., *"Enhanced photocatalytic activity of ZnS nanoparticles loaded with $MoS_2$ nanoflakes by self-assembly approach",* **Phy.** 502 (2016) 103–112.

[10] Fang X., Wu L., Hu L., *"ZnS nanostructure arrays: a developing material star",* **Adv. Mate.** 23 (2010) 585–598.

[11] Li C., Li J., Wang Z., Zhang S., Wei G., Zhang J., Wang H., An C., *"The synthesis ofollow $MoS_2$ nanospheres assembled by ultrathin nanosheets for an enhanced energy storage",* Performance 22 (2016) 4059–4063.

[12] Qin S., Lei W., Liu D., Chen Y., *"In-situ and tunable nitrogen-doping of $MoS_2$ nanosheets",* **Sci. Rep.** 4 (2014) 7582.

[13] Wang L., Jie, Shao Z., Zhang Q., Zhang X., Wang Y., Sun Z., Lee Sh., *"$MoS_2$/Si Heterojunction with Vertically Standing Layered Structure for Ultrafast, High Detectivity, SelfDriven Visible Near Infrared Photodetectors",* Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 2910–2919.

[14] Shahid H., Liu T., Sufyan M., Aslam N., Zeng W., *"Highly reactive 0D ZnS nanospheres and nanoparticles for formaldehyde gas-sensing properties"*, Sens. Actuators, B 239 (2016) 1243–1250.

[15] COEY J. M. D., *"Magnetism and magnetic materials",* Cambridge University Press 1(2010).

[16] Khorasanipoor N., Iranmanesh P., TabatabaiYazdi Sh., Saeednia S., *"Synthesis and characterization of EDTA-assisted ZnS:Hg nanoparticles",* J. Lumin. 219 (2020) 116948.

[27] Vijayalakshmi S., Elaiyappillai E., Johnson P.M., Lydia I.S., *"Multifunctional magnetic* $CoFe_2O_4$ *nanoparticles for the photocatalytic discoloration of aqueous methyl violet dye and energy storage applications",* J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (13) (2020) 10738–10749.

[28] Shahi S., Saeednia S., Iranmanesh P., Hatefi Ardakani M., *"Influence of synthesis parameters on the optical and photocatalytic properties of solvo/hydrothermal CuS and ZnS nanoparticles",* Luminescence 36 (1) (2021) 180–191.

[29] Hosseiny Davarani S.S., Moazami H.R., Yousefi T., Abrari M., *"The flexible route for the electrosynthesis of visible light active* $Cd_xZn_{1-x}O$ *nanostructures by sequential anodic dissolution of metallic electrodes",* J. Water Environ. Nanotechnol. 3 (2018) 235–242.

[30] Amdeha E., R.A. El-Salamony R.A., Al-Sabagh A.M., "*Enhancing the photocatalytic activity of* $Ga_2O_3$–$TiO_2$ *nanocomposites using sonication amplitudes for the degradation of Rhodamine B dye",* Appl. Organomet. Chem. 34 (2020) 1–11.